

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4766291号
(P4766291)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

(51) Int.Cl.	F 1
C08G 59/04 (2006.01)	C08G 59/04
C07D 303/17 (2006.01)	C07D 303/17
C08L 63/00 (2006.01)	C08L 63/00
G02B 5/30 (2006.01)	G02B 5/30
G02F 1/13 (2006.01)	G02F 1/13 500
請求項の数 4 (全 22 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2001-194530 (P2001-194530)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成13年6月27日(2001.6.27)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2003-12762 (P2003-12762A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成15年1月15日(2003.1.15)	(74) 代理人	100124970
審査請求日	平成20年6月4日(2008.6.4)		弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	李 承澤
			千葉県佐倉市白銀1-1-2
		審査官	久保 道弘
		(56) 参考文献	特開2000-281628 (JP, A)
)
			特開平07-082183 (JP, A)
			特開平09-118673 (JP, A)
			特開平04-279624 (JP, A)
			最終頁に続く

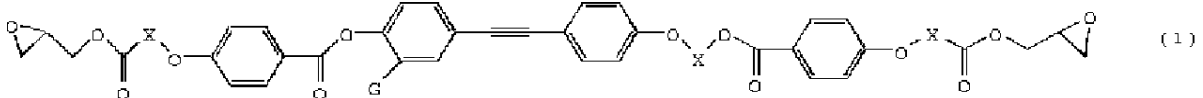
(54) 【発明の名称】 重合性液晶化合物、組成物、及び光学異方体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



[Xは各々独立して炭素数1~8のアルキレン基、又は-(Z-O-Z)p-(Zは炭素数1~4のアルキレン基を表し、pは1~3の整数を表す)で表される基を表し、Gは水素、フッ素又はメチル基を表す。]で表わされることを特徴とする、重合性液晶性化合物

10

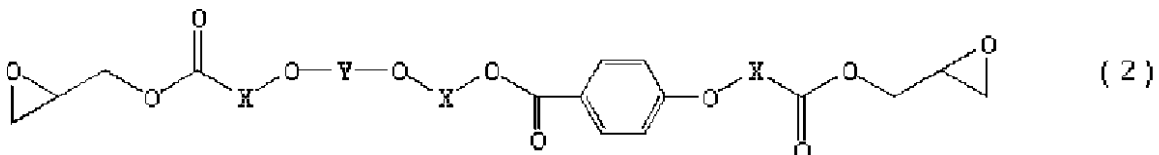
【請求項2】

Xが炭素数4~6のアルキレン基である、請求項1に記載の重合性液晶化合物。

【請求項3】

一般式(2)

【化2】



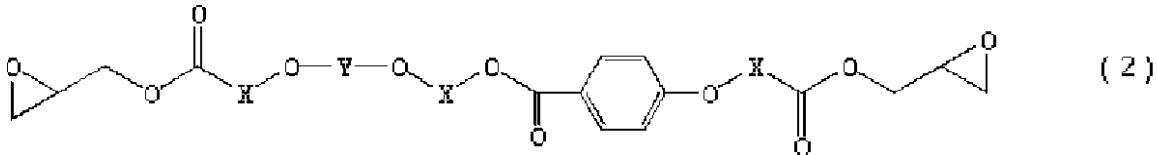
20

[Xは各々独立して炭素数1～8のアルキレン基、又は-(Z-O-Z)p-(Zは炭素数1～4のアルキレン基を表し、pは1～3の整数を表す)で表される基を表し、Yはハロゲン、シアノ基、水酸基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、及び炭素数1～8のアルカノイル基からなる群から選ばれる、少なくとも一つの置換基を有していても良い、トランベンゾエート骨格、ピフェニルベンゾエート骨格、フェニルベンゾエート骨格、ビスベンゾイルベンゼン骨格又はトラン骨格を表す]で表される重合性液晶性化合物を含有することを特徴とする、重合性液晶組成物。

【請求項4】

一般式(2)

【化3】



10

[Xは各々独立して炭素数1～8のアルキレン基、又は-(Z-O-Z)p-(Zは炭素数1～4のアルキレン基を表し、pは1～3の整数を表す)で表される基を表し、Yはハロゲン、シアノ基、水酸基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、及びアルカノイル基からなる群から選ばれる、少なくとも一つの置換基を有していても良い、トランベンゾエート骨格、ピフェニルベンゾエート骨格、フェニルベンゾエート骨格、ビスベンゾイルベンゼン骨格又はトラン骨格を表す]で表される重合性液晶性化合物を含有する重合性液晶組成物の重合体から構成されることを特徴とする光学異方体。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学フィルム、位相差板、偏光板、偏光プリズム、各種光フィルター等の光学異方体、光導波路、圧電素子、非線形光学素子、コレステリック液晶相等の選択反射を利用した液晶顔料、液晶-樹脂複合ディスプレイ、ホログラフィック液晶ディスプレイ、高分子安定化液晶(強誘電性液晶、反強誘電性液晶)ディスプレイ、光ファイバー等の被覆剤などとして有用なエポキシ基を有する重合性液晶化合物及びその化合物を含有する重合性液晶組成物に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

近年、液晶物質はTN(ツイステッド・ネマチック)型やSTN(スーパー・ツイステッド・ネマチック)型に代表されるディスプレイ素子等の液晶分子の可逆的運動を利用した表示媒体への応用以外にも、その配向性と屈折率、誘電率、磁化率等の物理的性質の異方性を利用して、光学フィルム、位相差板、偏光板、偏光プリズム、各種光フィルター等の光学異方体への応用が検討されている。

【0003】

このように液晶物質を構成材料とする光学異方体には、安定で均一な光学特性が必要とされ、そのためには、液晶状態における液晶分子の配向状態構造を半永久的に固定化することが必要である。

40

【0004】

液晶状態における液晶分子の配向状態構造を半永久的に固定化する手段としては、重合性官能基を有する液晶性化合物又はこのような化合物を含有する重合性液晶組成物を、液晶状態で配向した後、その状態で紫外線等のエネルギー線を照射することによって高分子化する方法が知られている。

【0005】

このような方法を利用した重合性液晶組成物は、特開昭58-102205号公報、特開昭62-70406号公報、特公平8-3586号公報、特開平4-227611号公報、ドイツ公開特許DE4226994号等に記載されている。

50

【0006】

しかしながら、これらの組成物は、液晶相を呈する温度が高いため、配向工程において、望ましくない熱重合が誘起され、均一性に優れた光学異方体を作製できないという問題、もしくは作製した光学異方体の耐熱性が十分でないという問題があった。

【0007】

一方、光学異方体として、画質向上フィルム、位相差フィルム等の光学フィルムの需要が近年増えてきている。一般的に光学フィルムは、重合性液晶組成物を、布等で表面をラビング処理した基板、有機薄膜を形成した基板の表面を布等でラビング処理した基板、あるいはSiO₂を斜方蒸着した配向膜を有する基板上に担持させるか、基板間に挟持させた後、重合性化合物を重合、硬化することによって製造するが、その利便性から、基板上に担持させて製造する方法が好まれている。そのため、重合性液晶組成物として、室温で液晶性を示し、かつ、酸素存在の大気条件下で容易に硬化するものが望まれている。

10

【0008】

室温で液晶性を示す重合性液晶組成物として、たとえば、特開平8-3111号公報には、重合性(メタ)アクリレート官能基を有する液晶性化合物を含有する組成物が記載されている。しかしこれは、酸素存在の大気条件下では完全に硬化しないため、基板上に担持させて光学フィルムを製造する場合は多量の窒素が必要となる。あるいは、基板間に挟持させた後、重合性化合物を重合、硬化させることによって製造することとなる。

【0009】

酸素存在の大気条件下で光硬化するものとして、カチオン硬化型のエポキシ基を有する化合物及び組成物が知られており、これを官能基とした、重合性エポキシ官能基を有する液晶性化合物及び組成物が、マクロモレキュル(Macromolecules, 1244, 26(1993))そしてポリマー(Polymer, 622, 35(1994))に記載されている。しかし、マクロモレキュルに記載の化合物は、T_m=45、T_c=61、そしてポリマーに記載の化合物は、T_m=46、T_c=66であり、まだ相転移温度は高く、特に室温で液晶性を示す重合性液晶組成物の例は報告されていない。

20

【0010】

また、特開平10-509726号公報、特開平5-61022号公報、国際特許出願公開第98/52905号明細書、及び国際特許出願公開第98/00475号明細書などには、重合性エポキシ官能基を有する液晶性化合物が記載されている。しかしこれらは、重合性エポキシ官能基が酸素原子を含めるアルキレン基の如き連結鎖を介してメソゲンと結合した構造を有するものが記載されているのみである。

30

【0011】

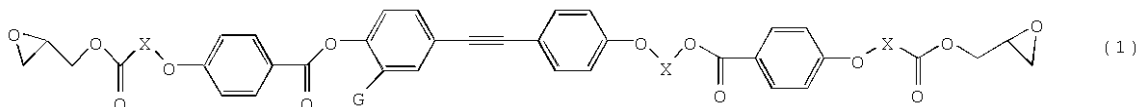
【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、融点及び等方相を示す温度が低く、併用する他の重合性を有する液晶性化合物との相溶性に優れた重合性液晶性化合物、そして、その化合物を含有する、室温で液晶性を示し、且つ、酸素存在の大気条件下で硬化可能な重合性液晶組成物、それを使用した光学異方体を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するために、(A)一般式(1)



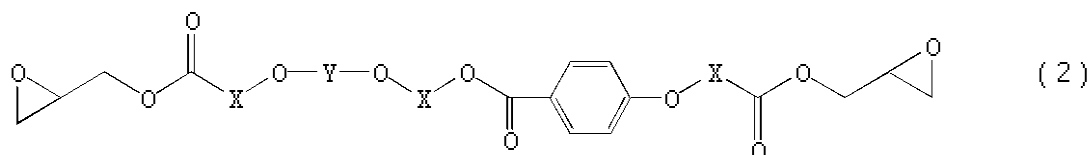
40

[Xは各々独立して炭素数1~8のアルキル基、又は-(Z-O-Z)_p-(Zは炭素数1~4のアルキル基を表し、pは1~3の整数を表す)で表される基を表し、Gは水素、フッ素又はメチル基を表す。]で表わされる液晶性化合物を提供する。

【0013】

また、本発明は上記課題を解決するために、(B)一般式(2)

50



[Xは各々独立して炭素数1～8のアルキル基、又は - (Z - O - Z)_p - (Zは炭素数1～4のアルキル基を表し、pは1～3の整数を表す) で表される基を表し、Yはハロゲン、シアノ基、水酸基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、及び炭素数1～8のアルカノイル基からなる群から選ばれる、少なくとも一つの置換基を有していても良い、トランベンゾエート骨格、ピフェニルベンゾエート骨格、フェニルベンゾエート骨格、ビスベンゾイルベンゼン骨格又はトラン骨格を表す] で表される重合性液晶性化合物を含有する重合性液晶組成物を提供する。

10

【0014】

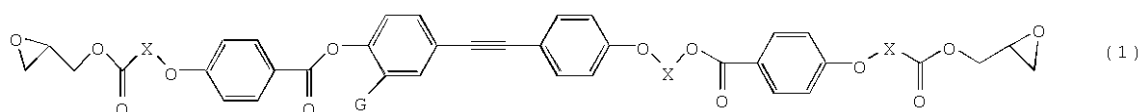
また、本発明は上記課題を解決するために、(C)上記一般式(2)で表される重合性液晶性化合物を含有する重合性液晶組成物の重合体から構成される光学異方体を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の重合性液晶化合物は、一般式(1)で表される。

【化1】



20

【0016】

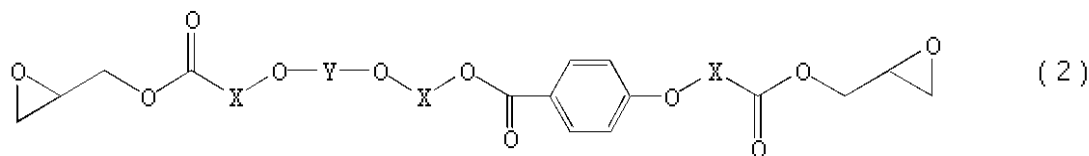
一般式(1)において、Xは、メチル基、エチル基等のアルキル基、又は - (Z - O - Z)_p - (Zは炭素数1～4のアルキル基を表し、pは1～3の整数を表す) で表される基を表す。それぞれのXは同じでも異なってもよい。アルキル基の炭素数は1～8が好ましく、4～6が特に好ましい。Gは水素、フッ素又はメチル基を表し、中でもフッ素基が好ましい。一般式(1)で表される本発明の重合性液晶化合物は、本発明の重合性液晶組成物の1成分として、好適に用いることができる。

30

【0017】

本発明の重合性液晶組成物に用いる重合性液晶化合物は、一般式(1)の重合性液晶化合物を含む、下記一般式(2)で表される。

【化2】



【0018】

上記一般式(2)において、Xは、各々独立してメチル基、エチル基等のアルキル基、又は - (Z - O - Z)_p - で表される基からなる連結鎖を表す。アルキル基の炭素数は1～8が好ましく、4～6が特に好ましい。Zは炭素数1～4のアルキル基を表し、pは1～3の整数を表す。

40

【0019】

上記一般式(2)において、Yは液晶性環骨格を表す。液晶性骨格としては、通常この技術分野で液晶性環骨格と認められる骨格であれば特に限定されないが、中でも、トランベンゾエート骨格、ピフェニルベンゾエート骨格、フェニルベンゾエート骨格、ビスベンゾイルベンゼン骨格又はトラン骨格であることが好ましい。これらの骨格は、クロル基、フッ素基等のハロゲン、シアノ基、水酸基、炭素数1～8のメチル基、エチル基等のアルキ

50

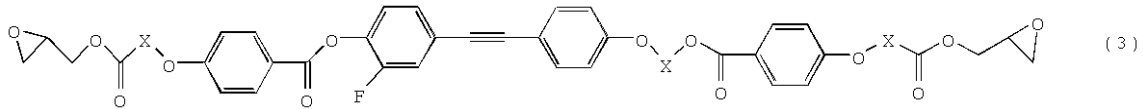
ル基、炭素数 1 ~ 8 のメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、及び炭素数 1 ~ 8 のアルカノイル基からなる群から選ばれる、少なくとも一つの置換基を有していても良い。

【0020】

本発明の化合物の好ましい具体的な例として、例えば、以下の一般式(3)及び(4)で表わされる化合物を挙げることができる。

【0021】

【化3】

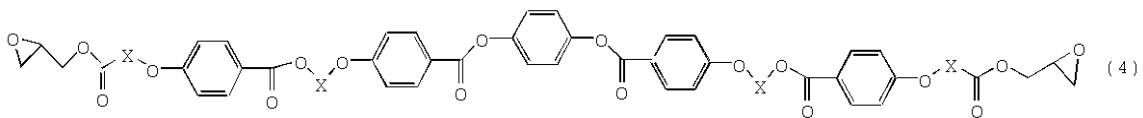


10

(Xは、一般式(1)と同じ内容を示す。)

【0022】

【化4】

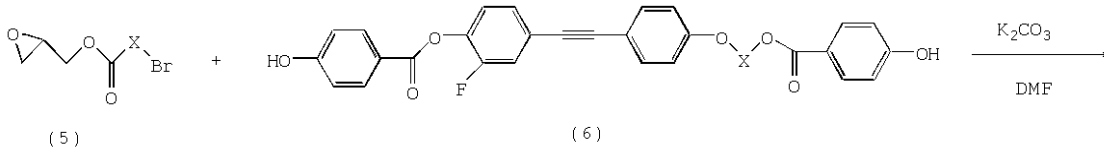


(Xは、一般式(1)と同じ内容を示す。)

【0023】

一般式(3)で表わされる化合物は、例えば、以下の方法により、合成することができる。

【化5】



20

30

【0024】

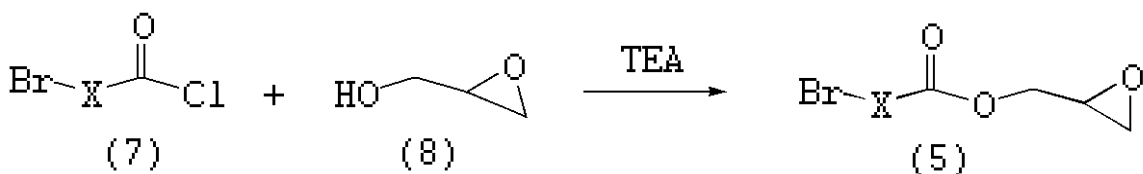
(式中、Xは、上記一般式(3)と同じ内容を表す。また、DMFは、ジメチルホルムアミドを表す。)即ち、一般式(6)で表わされるアルコール誘導体と、これに対し1.1当量の一般式(5)で表わされるハロゲン誘導体を炭酸カリウムのDMF溶剤中、置換反応させることにより、目的とする一般式(3)で表わされる化合物を合成することができる。

【0025】

一般式(3)で表わされる化合物の合成原料となる、一般式(5)で表わされるハロゲン化エポキシ化合物は、例えば、以下の方法により合成することができる。

【0026】

【化6】



(式中、Xは、上記一般式(3)と同じ内容を表す。また、TEAは、トリエチルアミンを表す。)

40

50

【0027】

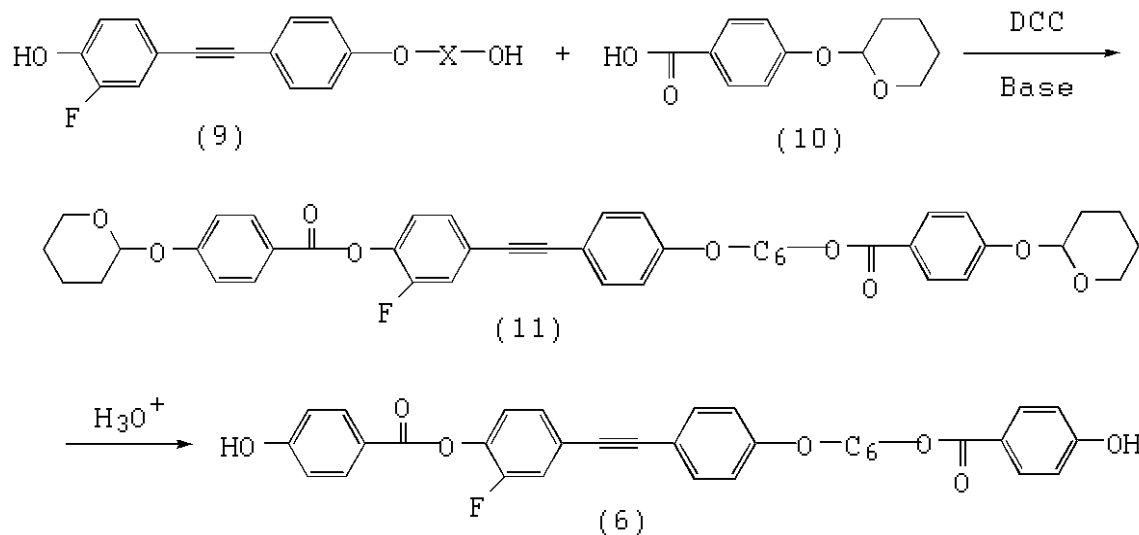
即ち、一般式(7)で表わされる酸クロリドを、これに対し1.2当量の一般式(8)で表わされるグリシジルアルコールとTEAのテトラヒドロフラン溶液に室温下、滴下して置換反応させることにより、目的とする一般式(5)で表わされる化合物を合成することができる。

【0028】

一般式(3)で表わされる化合物の合成原料となる、一般式(6)で表わされるアルコール誘導体は、例えば、以下の方法により合成することができる。

【0029】

【化7】



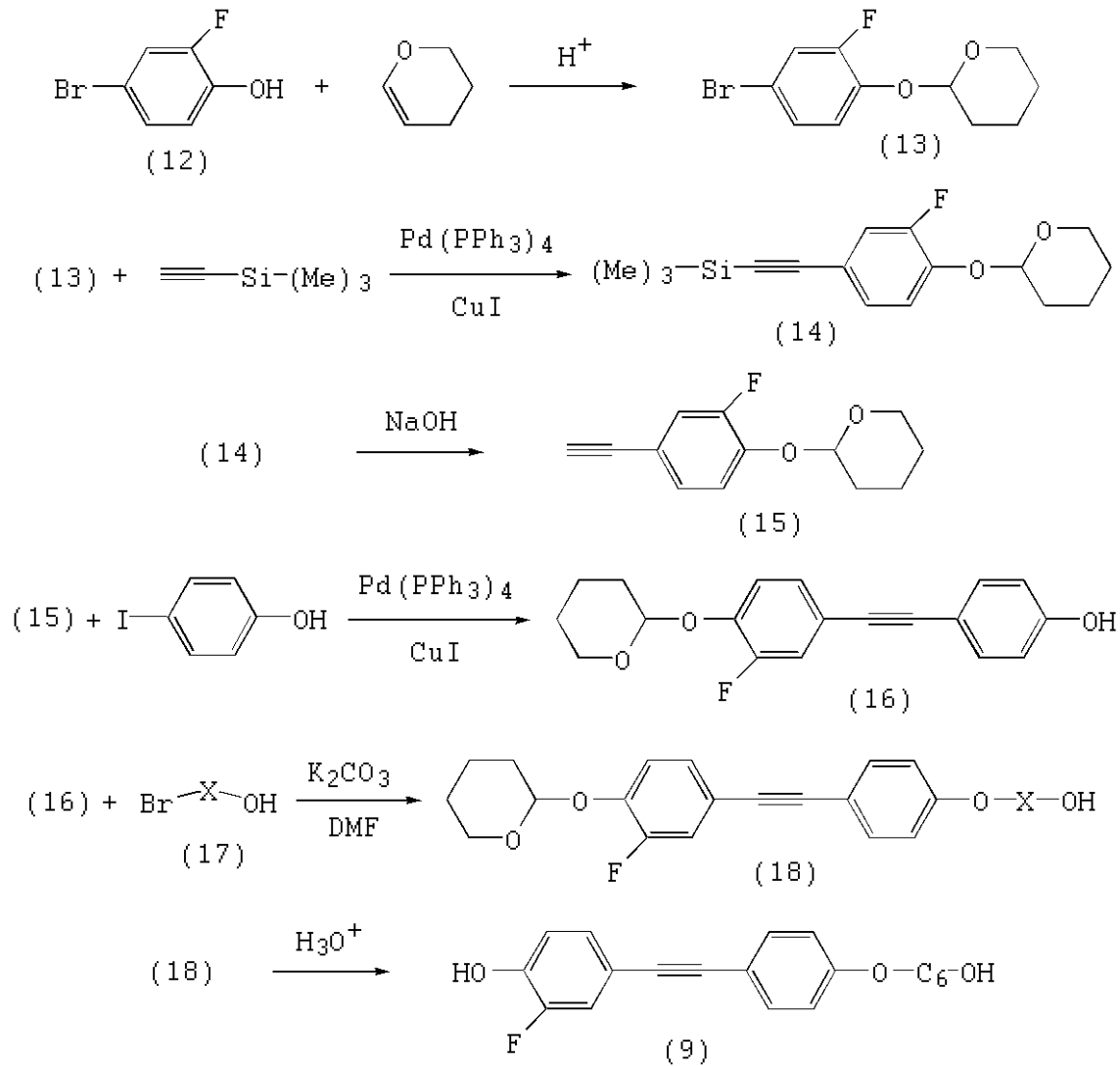
(式中、Xは一般式(3)の場合と同じ内容を表す。また、DCCは、ジシクロヘキシルカルボジイミドを表す。)即ち、一般式(9)で表わされるアルコール誘導体と、これに対し1.5当量の一般式(10)で表わされるカルボン酸誘導体をDCC(ジシクロヘキシルカルボジイミド)等の縮合剤を用いることによりエステル化反応させることにより、一般式(11)で表わされる化合物を合成した後、酸触媒存在下、脱保護させることにより、目的とする一般式(6)で表わされるアルコール誘導体を得ることができる。

【0030】

一般式(6)で表わされる化合物の合成原料となる、芳香環上の水素原子がフルオロ基で置換されたアルコール誘導体(一般式(9)で表わされる化合物)は、例えば、以下の方法により合成することができる。

【0031】

【化8】



10

20

30

【0032】
 (式中、Xは、上記一般式(3)と同じ内容を表す。また、Baseは、塩基を表わし、Phは、フェニル基を表す。)即ち、式(12)で表わされる4-ブromo-2-フルオロフェノールの水酸基を、テトラピランエーテルを用いて保護した後、パラジウム触媒の存在下に、2-メチル-3-ブチン-2-オールと反応させ、さらに、t-ブチルアルコール基を脱離させて、一般式(15)で表わされるアセチレン誘導体を得る。一般式(15)で表わされるアセチレン誘導体と4-ヨードフェノールとを、パラジウム触媒の存在下に、カップリング反応させて、一般式(16)で表わされる化合物を得る。一般式(16)で表わされる化合物と一般式(17)で表わされる臭素を有するアルコール誘導体とを反応させた後、酸触媒下、脱保護させることにより、目的とする一般式(9)で表わされるアルコール誘導体を得ることができる。

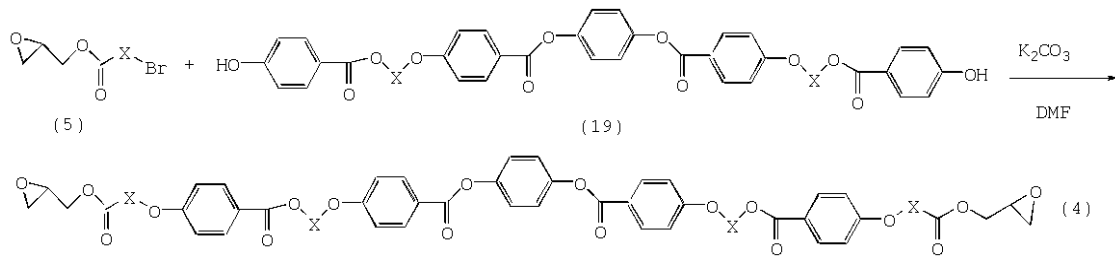
40

【0033】

次に、一般式(4)で表わされる化合物について説明する。一般式(4)で表わされる化合物は、例えば、以下の方法により合成することができる。

【0034】

【化9】



【0035】

(式中、Xは、上記一般式(4)の場合と同じ内容を表す。また、DMFは、ジメチルホルムアミドを表す。)即ち、一般式(19)で表わされるアルコール誘導体と、これに対し1.1当量の一般式(5)で表わされるハロゲン誘導体を炭酸カリウムのDMF溶剤下、置換反応させることにより、目的とする一般式(4)で表わされる化合物を合成することができる。

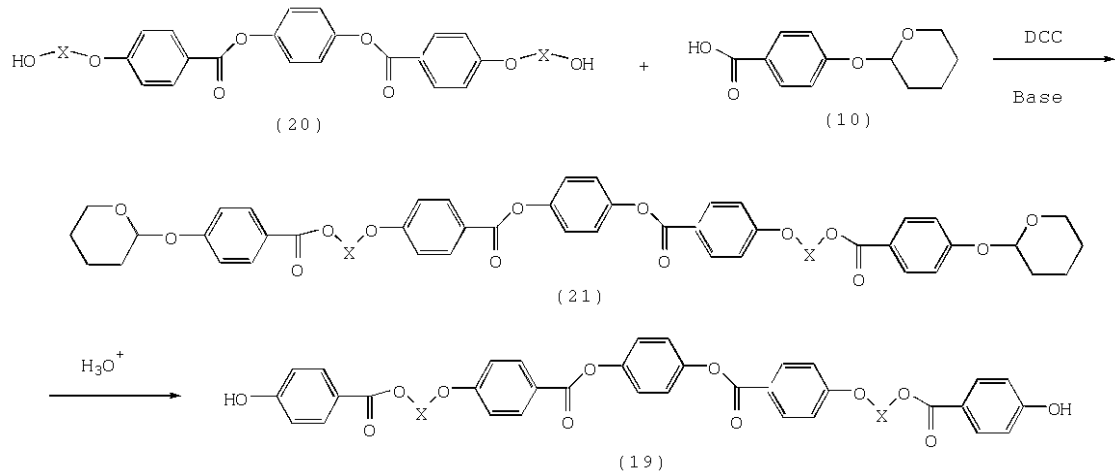
10

【0036】

一般式(4)で表わされる化合物の合成原料となる一般式(19)で表わされるアルコール誘導体は、例えば、以下の方法により合成することができる。

【0037】

【化10】



20

30

【0038】

(式中、Xは上記一般式(4)の場合と同じ内容を表す。また、DCCは、ジシクロヘキシルカルボジイミドを表す。)即ち、一般式(20)で表わされるアルコール誘導体と、これに対し1.5当量の一般式(10)で表わされるカルボン酸誘導体をDCC(ジシクロヘキシルカルボジイミド)等の縮合剤を用いることによりエステル化反応させることにより、一般式(21)で表わされる化合物を合成した後、酸触媒存在下、脱保護させることにより、目的とする一般式(19)で表わされるアルコール誘導体を得ることができる。

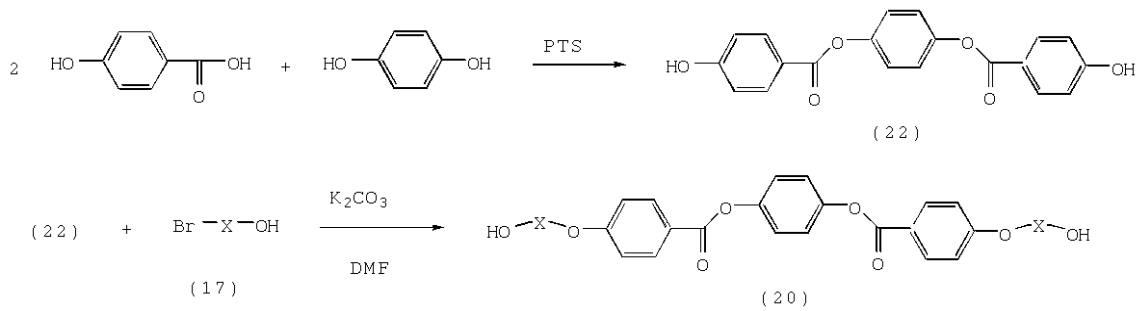
【0039】

一般式(19)で表わされる化合物の合成原料となるアルコール誘導体(一般式(20)で表わされる化合物)は、例えば、以下の方法により合成することができる。

40

【0040】

【化11】



【0041】

(式中、Xは、一般式(4)と同じ内容を表す。また、DMFは、ジメチルホルムアミドを表す。)即ち、1、4-ジヒドロキノンとこれに対し2.0当量の4-ヒドロキシ安息香酸を酸触媒下、脱水エステル化反応させることにより化合物(22)を合成する。引き続き、一般式(22)で表わされるフェノール誘導体と、これに対し2.0当量の一般式(17)で表わされるハロゲン誘導体を炭酸カリウムの存在下DMF溶剤中で、置換反応させることにより、目的とする一般式(20)で表わされる化合物を合成することができる。

10

【0042】

本発明の重合性液晶化合物は、単独でも使用することができるが、公知の重合性液晶化合物を混合して組成物とすることもできる。公知の重合性液晶化合物としては、分子内に通常この技術分野で液晶性環骨格と認められる骨格と重合性官能基を同時に有する重合性の液晶化合物が挙げられる。当該液晶性環骨格は、少なくとも2つ又は3つの6員環を有するものが特に好ましい。重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、エポキシ基、ビニルオキシ基、シンナモイル基、ビニル基、エチニル基、マレイミド基などを挙げる事ができる。

20

【0043】

一分子中に複数の重合性官能基を有する化合物の場合は、重合性官能基の種類が異なってもよい。例えば、重合性官能基を2つ有する化合物の場合、一方がメタクリロイル基、他方がビニルオキシ基であってもよい。

【0044】

本発明の重合性液晶組成物は、通常この技術分野で液晶相と認識される相を示す組成物であればよい。そのような組成物の中でも、液晶相として、ネマチック相、スメクチックA相、(キラル)スメクチックC相、コレステリック相を発現するものが好ましい。それらの中でも、ネマチック相は良好な配向性を有するため、特に好ましい。また、(キラル)スメクチックC相を示す場合には、該(キラル)スメクチックC相の温度領域より高い温度領域でスメクチックA相を、該スメクチックA相の温度領域より高い温度領域でネマチック相を、それぞれ発現する液晶組成物は、良好な配向性を得られる傾向にあるので好ましい。

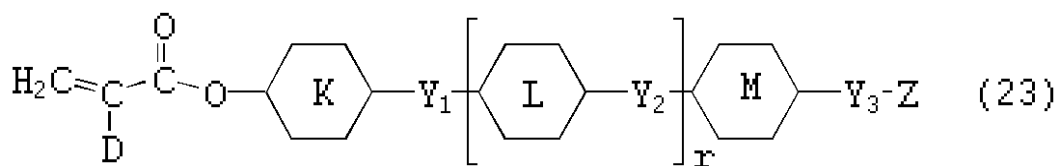
30

【0045】

本発明の重合性液晶組成物には、さらに一般式(23)

40

【化12】

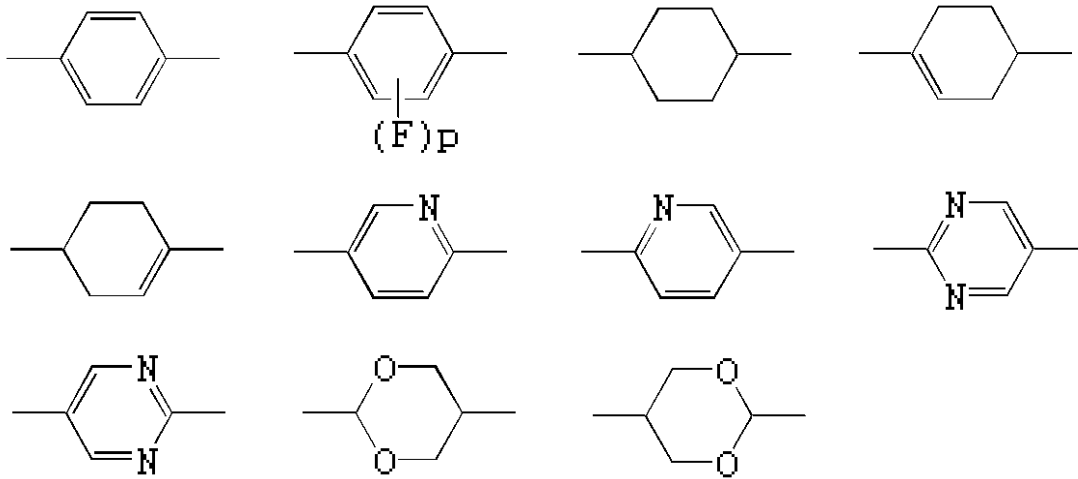


(式中、Dは水素原子又はメチル基を表わし、rは0又は1を表わし、6員環K、L及びMは、それぞれ独立的に、

【0046】

【化13】

50



10

【0047】

からなる群から選ばれる環構造を表わし、 p は1～4の整数を表わし、 Y_1 及び Y_2 は、それぞれ独立的に、単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}-\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 及び $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ からなる群から選ばれる連結鎖を表わし、 Y_3 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を表わし、 Z は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子1～20のアルキル基又は炭素原子2～20のアルケニル基を表す。)で表わされる液晶性(メタ)アクリレートを含むこともできる。

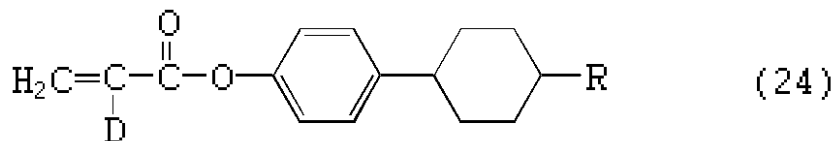
20

【0048】

本発明の重合性液晶組成物に含有させることができる一般式(23)で表わされる液晶性(メタ)アクリレート化合物は、中でも、一般式(24)

【0049】

【化14】



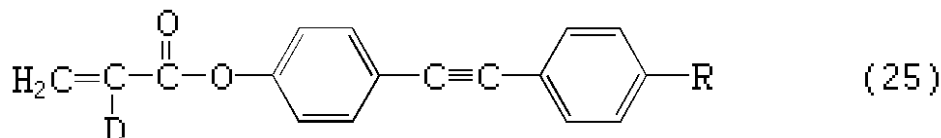
30

(式中、 D は、水素原子又はメチル基を表わし、 R は、炭素原子数1～10のアルキル基を表す。)

で表わされる化合物や、一般式(25)

【0050】

【化15】



40

【0051】

(式中、 D は、水素原子又はメチル基を表わし、 R は、炭素原子数1～10のアルキル基を表す。)で表わされる化合物が好ましい。これらの一般式(24)で表わされる化合物や一般式(25)で表わされる化合物は、単独で用いても良いし、組み合わせて用いても良い。組み合わせて用いる場合、一般式(24)と一般式(25)で表わされる化合物の濃度を等しくすることが好ましい。しかしながら、本発明の重合性液晶組成物において使用することができる化合物は、これらの化合物に限定されるものではない。

【0052】

また、本発明の重合性液晶組成物には、重合性官能基を有していない液晶化合物を用途に

50

応じて添加することもできる。しかし液晶組成物を用いて作製する高分子の耐熱性を確保する観点から、その添加量は80重量%以下が好ましく、30重量%以下がさらに好ましく、10重量%以下が特に好ましい。

【0053】

また、本発明の重合性液晶組成物には、重合性官能基を有する化合物であって、液晶性を示さない化合物を添加することもできる。このような化合物としては、通常、この技術分野で高分子形成性モノマーあるいは高分子形成性オリゴマーとして認識されるものであれば特に制限なく使用することができる。

【0054】

本発明の重合性液晶組成物は、液晶相の温度領域で活性エネルギー線を照射して、組成物中のエポキシ基を含む重合性化合物を重合させることを目的としている。従って、活性エネルギー線照射工程における、望ましくない熱重合の誘起を避け、均一性に優れた高分子を製造するために、本発明の重合性液晶組成物は、室温（典型的には25℃）又は室温付近で液晶性を示すものが好ましい。例えば、（キラル）スメクチックC相において、本発明の重合性液晶組成物に活性エネルギー線を照射して、組成物中の重合性化合物を重合させる場合、室温又は室温付近で（キラル）スメクチックC相を発現するものが好ましい。

【0055】

また、本発明の重合性液晶組成物には、液晶骨格の螺旋構造を内部に有する高分子を得ることを目的として、キラル（光学活性）化合物を添加することもできる。そのような目的で使用されるキラル化合物は、それ自体が液晶性を示す必要は無く、また、重合性官能基を有していても、有していなくても良い。また、キラル化合物の螺旋の向きは、重合体の使用用途によって適宜選択することができる。そのようなキラル化合物としては、例えば、キラル基としてコレステリル基を有するペラルゴン酸コレステロール、ステアリン酸コレステロール、キラル基として2-メチルブチル基を有するビーディーエイチ社（BDH社；イギリス国）製の「CB-15」、「C-15」、メルク社（ドイツ国）製の「S-1082」、チッソ社製の「CM-19」、「CM-20」、「CM」；キラル基として1-メチルヘプチル基を有するメルク社製の「S-811」、チッソ社製の「CM-21」、「CM-22」、などを挙げるることができる。

【0056】

キラル化合物を添加する場合の好ましい添加量は、重合性液晶組成物の用途によるが、重合して得られる重合体の厚み（d）を重合体中での螺旋ピッチ（P）で除した値（d/P）が0.1～100の範囲となる量が好ましく、0.1～20の範囲となる量がさらに好ましい。

【0057】

本発明の重合性液晶組成物を重合、硬化させる時には、カチオン重合開始剤を使用する。カチオン重合開始剤としては、例えば、UVI6990（ユニオンカーバイド社製）等のトリフェニルスルホニウム塩誘導体、PI2074（ローヌプーラン社製）等のジフェニルヨードニウム誘導体、アリアルジアゾニウム塩誘導体、スルホニルアセトフェノン及び有機金属化合物のアレイオン錯体等が挙げられる。また、重合反応性を向上させることを目的として、その他の熱重合開始剤、光重合開始剤等の重合開始剤を添加することもできる。熱重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ビスアゾブチロニトリル等が挙げられる。また、光重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤として例えば、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンジルケタール類等、これらの添加量は、重合性液晶組成物に対して、10重量%以下が好ましく、5重量%以下が特に好ましく、0.5～2.5重量%の範囲が更に好ましい。

【0058】

また、本発明の重合性液晶組成物には、その保存安定性を向上させるために、安定剤を添加することもできる。使用できる安定剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノアルコキシ類、第三ブチルカテコール類、ピロガロール類、チオフェノール類、ニトロ化合物類、 α -ナフチルアミン類、 α -ナフトール類等が挙げられる。安定剤を使用す

10

20

30

40

50

る場合の添加量は、液晶組成物に対して、1重量%以下が好ましく、0.5重量%以下が特に好ましい。

【0059】

以上のように、本発明の重合性液晶組成物には、一般式(2)で表わされる重合性液晶化合物以外に、重合性官能基を有する液晶化合物、重合性官能基を有さない液晶化合物、液晶性を示さない重合性化合物、重合開始剤、安定剤を適宜組み合わせる添加してもよいが、少なくとも得られる液晶組成物の液晶性が失われないよう、各成分の添加量を調整する必要がある。

【0060】

また、本発明の重合性液晶組成物を偏光フィルムや配向膜の原料、又は印刷インキ及び塗料、保護膜等の用途に利用する場合には、その目的に応じて、金属、金属錯体、染料、顔料、色素、蛍光材料、燐光材料、界面活性剤、レベリング剤、チキソ剤、ゲル化剤、多糖、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、抗酸化剤、イオン交換樹脂、酸化チタンの如き金属酸化物、などを添加することもできる。

【0061】

本発明の重合性液晶化合物を含有する重合性液晶組成物は、重合させて重合体とすることによって、光学フィルム、位相差板、偏光板、偏光プリズム、導波路、圧電素子、非線形光学素子、各種光フィルター、コレステリック液晶相等の選択反射を利用した液晶顔料、液晶-樹脂複合ディスプレイ、ホログラフィック液晶ディスプレイ、高分子安定化液晶(強誘電性液晶、反強誘電性液晶)ディスプレイ、光ファイバー等の被覆剤などの各種の用途に応用することができる。中でも、本発明の重合性液晶組成物を配向させた状態において、重合させた重合体は、物理的性質に異方性を有しており、光学フィルム、位相差板、偏光板、偏光プリズム、各種光フィルター等の光学異方体に特に有用である。

【0062】

このような重合体は、例えば、本発明の重合性液晶組成物を、布等で表面をラビング処理した基板、有機薄膜を形成した基板の表面を布等でラビング処理した基板、あるいはSiO₂を斜方蒸着した配向膜を有する基板上に担持させるか、基板間に挟持させた後、重合性化合物を重合させることによって製造することができる。本発明の重合性液晶組成物は、エポキシ基を有しており、酸素存在の大気条件下で良好に硬化するため、基板上に担持させた状態で重合を行うのみで、これらの光学異方体を良好に製造することが出来る。

【0063】

重合性液晶組成物を基板上に担持させる際の方法としては、例えば、スピンコーティング、ダイコーティング、エクストルージョンコーティング、ロールコーティング、ワイヤーバーコーティング、グラビアコーティング、スプレーコーティング、ディッピング、プリント法、などが挙げられる。また、コーティングの際、重合性液晶組成物に有機溶媒を添加することもできる。そのような目的で使用することができる有機溶媒としては、例えば、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサン、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド、塩化メチレン、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、セロソルブ類、などが挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で用いることも、2種類以上を組み合わせることもでき、その蒸気圧と重合性液晶組成物の溶解性を考慮し、適宜選択すれば良い。また、有機溶剤の添加量は、コーティング材料の90重量%以下が好ましい。90重量%以上になると、得られる膜厚が薄くなってしまいう傾向にあるので好ましくない。

【0064】

添加した有機溶媒を揮発させる方法としては、自然乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥、減圧加熱乾燥を用いることができる。重合性液晶材料の塗布性をさらに向上させるために、基板上にポリイミド薄膜等の中間層を設ける方法、重合性液晶材料にレベリング剤を添加する方法も有効である。特に、基板上にポリイミド薄膜等の中間層を設ける方法は、重合性液晶材料を重合させて得られる高分子と基板の密着性が良くない場合に、密着性を向上させる手段としても有効である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

重合性液晶材料を基板間に挟持させる方法としては、毛細管現象を利用した注入法が挙げられる。基板間に形成された空間を減圧し、その後、重合性液晶材料を注入する手段も有効である。

【 0 0 6 6 】

ラビング処理あるいは SiO_2 斜方蒸着以外の配向処理の方法として、液晶材料の流動配向を利用する方法、電場又は磁場の利用する方法が挙げられる。これらの配向手段は、単独で用いることも、2種類以上の方法を組み合わせて用いることもできる。さらに、ラビングに代わる配向処理方法として、光配向法を用いることもできる。この方法は、例えば、ポリビニルシンナメート等の分子内に光二量化反応する官能基を有する有機薄膜、光で異性化する官能基を有する有機薄膜又はポリイミド等の有機薄膜に、偏光した光、好ましくは偏光した紫外線を照射することによって、配向膜を形成するものである。この光配向法に光マスクを適用することにより、配向のパターン化が容易に達成できるので、高分子内部の分子配向も精密に制御することができる。

10

【 0 0 6 7 】

基板の形状としては、平板の他、曲面を有するものであっても良い。基板を構成する材料は、有機材料、無機材料を問わずに用いることができる。基板の材料となる有機材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミド、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリアリレート、ポリスルホン、トリアセチルセルロース、セルロース、ポリエーテルエーテルケトン等が挙げられ、また、無機材料としては、例えば、シリコン、ガラス、方解石等が挙げられる。

20

【 0 0 6 8 】

これらの基板を布等でラビングすることによって適当な配向性を得られない場合、公知の方法に従ってポリイミド薄膜又はポリビニルアルコール薄膜等の有機薄膜を基板表面に形成し、これを布等でラビングしても良い。また、通常ツイステッド・ネマチック(TN)素子又はスーパー・ツイステッド・ネマチック(STN)素子で使用されているプレチルト角を与えるポリイミド薄膜は、高分子内部の分子配向構造を更に精密に制御することができることから、特に好ましい。また、電場によって配向状態を制御する場合には、電極層を有する基板を使用する。この場合、電極上に前述のポリイミド薄膜等の有機薄膜を形成することが好ましい。

30

【 0 0 6 9 】

液晶組成物の配向状態としては、液晶の技術分野で一般的に知られている種々の配向状態でよく、例えば、ホモジニアス(水平)配向、傾いたホモジニアス配向、ホメオトロピック(垂直)配向、傾いたホメオトロピック配向、ハイブリッド配向、ツイステッドネマチック配向、スーパーツイステッドネマチック配向状態を挙げることができる。また、これらの配向の組み合わせや、場所ごとに配向状態を変えてパターン化しても良い。

【 0 0 7 0 】

傾いたホモジニアス配向及び傾いたホメオトロピック配向の場合、双方の場合とも基板面と液晶分子長軸のなす角度が0度又は90度以外になっている状態を意味する。基板面と液晶分子長軸のなす角度は、得られる重合体の用途・機能によって選択すれば良い。基板面と液晶分子長軸のなす角度を10~80度、さらに好ましくは、20~70度の範囲に設定した場合、得られる重合体は、液晶ディスプレイの視野角を広く改善するための光学部材として使用することができる。

40

【 0 0 7 1 】

また、液晶組成物の配向状態をハイブリッド配向にした場合も、得られる重合体は、液晶ディスプレイの視野角を広く改善するための光学部材として使用可能である。また、基板面と液晶分子長軸のなす角度を30~60度、さらに好ましくは、40~50度、特に好ましくは45度を設定した場合、得られる重合体に、偏光分離能を効率良く付与することができる。このような重合体は、偏光分離素子や光学的ローパスフィルターとして有用で

50

ある。また、液晶組成物の配向状態をハイブリッド配向にした場合も、得られる重合体は、偏光光学素子や光学的ローパスフィルターとして有用である。

【0072】

一方、ツイステッドネマチック配向、スーパーツイステッドネマチック配向、コレステリック配向に代表されるような螺旋構造を有する配向構造も有用である。ねじり角度を60～270度に設定した場合、得られる重合体は、液晶表示素子の光学補償用途に有用である。また、螺旋ピッチを調節し、特定の波長領域を選択的に反射するように設定した場合、得られる重合体は、ノッチフィルターや反射型カラーフィルターとして有用である。

【0073】

また、選択的に反射する波長領域を赤外線領域に設定した場合、得られる重合体は、熱線カットフィルターとして有用である。また、ホモジニアス配向、ホメオトロピック配向状態にした場合、得られる重合体は、プラスチックを延伸処理したものと比較して、屈折率の異方性が大きいいため、同じ屈折率の異方性を示すものを薄く設計できるという利点がある。また、液晶セル内部に、光学補償板を作り込める可能性もある。反射型液晶表示素子の光学補償に用いる場合、この特性は重要であり、特に1/4波長板として極めて有用である。

10

【0074】

本発明の重合性液晶組成物を重合させる方法としては、迅速に重合する点で、紫外線又は電子線等の活性エネルギー線を照射することによって重合させる方法が好ましい。紫外線を使用する場合、偏光光源を用いても良いし、非偏光光源を用いても良い。また、液晶組成物を2枚の基板間に挟持させて状態で重合を行なう場合には、少なくとも照射面側の基板は、活性エネルギー線に対して適当な透明性が与えられていなければならない。また、光照射時にマスクを用いて特定の部分のみを重合させた後、電場や磁場又は温度等の条件を変化させることにより、未重合部分の配向状態を変化させて、さらに活性エネルギー線を照射して重合させるという手段を用いても良い。

20

【0075】

また、照射時の温度は、本発明の重合性液晶組成物の液晶状態が保持される温度範囲内であることが好ましい。特に、光重合によって高分子を製造しようとする場合には、意図しない熱重合の誘起を避ける意味からも可能な限り、室温に近い温度、即ち、典型的には25度の温度で重合させることが好ましい。活性エネルギー線の強度は、0.1mW/cm²～2W/cm²の範囲が好ましい。強度が0.1mW/cm²未満の場合、光重合を完了させるのに多大な時間が必要になり、生産性が悪化する傾向にあり、2W/cm²を超える強度では、重合性液晶組成物が劣化する傾向にあるので、好ましくない。

30

【0076】

本発明の重合性液晶組成物に活性エネルギー線を照射した後、得られた重合体の初期特性変化を軽減し、安定的な特性発現を図ることを目的として、熱処理を施すこともできる。熱処理の温度は、50～250の範囲で、熱処理時間は30秒～12時間の範囲が好ましい。

【0077】

このような方法によって製造される本発明の重合性液晶組成物からなる重合体は、基板から剥離して単体で用いることも、基板から剥離せずにそのまま用いることもできる。また、本発明の重合性液晶組成物からなる重合体は、2つ以上を積層して用いることも、他の基板に貼り合わせて用いることもできる。

40

【0078】

【実施例】

以下、実施例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0079】

<実施例1>〔重合性液晶化合物の合成〕

4-プロモ-2-フルオロフェノール48.0gとジクロロメタン250mの溶液にピリ

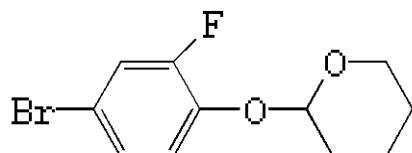
50

ジニウムパラトルエンスルホン酸を 6.3 g 加えた後、氷浴下でジヒドロピラン 42.0 g とジクロロメタン 75 ml の溶液を滴下漏斗から約 1 時間掛けて徐々に滴下した。滴下終了後に反応温度を室温にして約 4 時間攪拌した。

ガスクロマトグラフィーによって反応を確認して反応を終了した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 250 ml で 1 回洗浄、飽和食塩水 250 ml で 1 回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにより脱水した後、減圧下溶媒留去して式 (S-1) で表わされる化合物 67.0 g を得た。

【0080】

【化16】



(S-1)

10

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3);

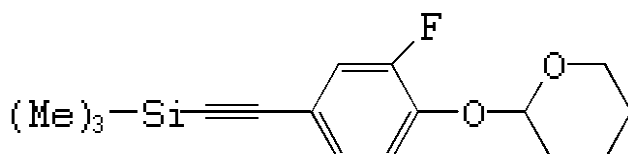
= 1.50 ~ 2.08 (m, 6H), 3.56 ~ 3.63 (m, 1H), 3.84 ~ 3.92 (m, 1H), 5.38 ~ 5.40 (m, 1H), 7.00 ~ 7.32 (m, 3H)

【0081】

上記の合成で得られた (S-1) 化合物 34.4 g、トリメチルシリルアセチレン 14.7 g、ジメチルホルムアミド 120 ml 及びトリエチルアミン 45 ml の溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 1.73 g 及びヨウ化銅 0.57 g を加えて攪拌しながら、80 °C で 8 時間加熱した。薄層クロマトグラフィー (ヘキサン : ジクロロメタン = 2 : 1) によって反応を確認して反応を終了した後、酢酸エチル 300 ml を用いて反応液を希釈した。飽和塩化アンモニウム水溶液 200 ml で 1 回洗浄、飽和食塩水 200 ml で 2 回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムより脱水し、減圧下溶媒留去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : ジクロロメタン = 2 : 1) により精製して式 (S-2) で表わされる化合物 32.8 g を得た。

【0082】

【化17】



(S-2)

20

30

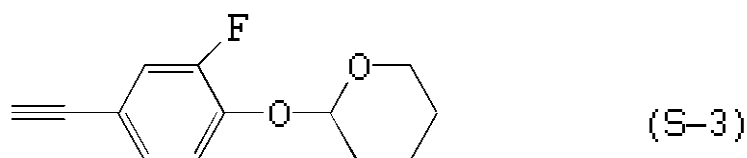
【0083】

75% テトラノルマルブチルアンモニウムフロリド 34.5 g とジクロロメタン 60 ml の溶液を氷浴下で冷やした後、上記合成した式 (S-2) で表わされる化合物 30.7 g とジクロロメタン 60 ml の溶液を滴下漏斗から約 1 時間掛けて徐々に滴下した。滴下終了後に反応温度を室温にして約 3 時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー (トルエン) により反応を確認して反応を終了した後、飽和食塩水 150 ml で 2 回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにより脱水した後、減圧下溶媒留去し、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (トルエン) により精製して、式 (S-3) で表わされる化合物 22.1 g を得た。

【0084】

【化18】

40



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3);

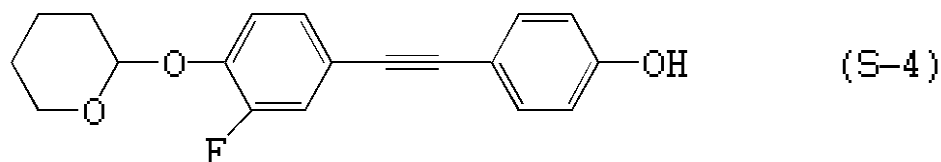
= 1.50 ~ 2.09 (m, 6H), 3.01 (s, 1H), 3.60 ~ 3.65 (m, 1H), 3.85 ~ 3.93 (m, 1H), 5.46 ~ 5.48 (m, 1H), 7.10 ~ 7.35 (m, 3H)

【0085】

上記の合成で得られた (S-3) 化合物 22.5 g、4-ブロモフェノール 19.9 g、ジメチルホルムアミド 120 ml 及びトリエチルアミン 35 ml の溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 1.25 g 及びヨウ化銅 0.41 g を加えて攪拌しながら、90 で 12 時間加熱した。薄層クロマトグラフィー (トルエン : 酢酸エチル = 10 : 1) により反応を確認して反応を終了した後、酢酸エチル 200 ml を用いて反応液を希釈した。飽和塩化アンモニウム水溶液 150 ml で 1 回洗浄、飽和食塩水 150 ml で 2 回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにより脱水し、減圧下溶媒留去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (トルエン : 酢酸エチル = 10 : 1) により精製して式 (S-4) で表わされる化合物 17.5 g を得た。

【0086】

【化19】



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3);

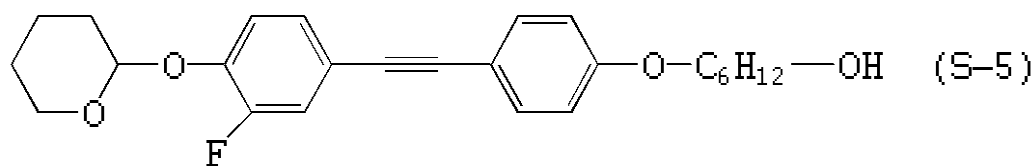
= 1.60 ~ 2.06 (m, 6H), 3.62 ~ 3.66 (m, 1H), 3.90 ~ 3.98 (m, 1H), 5.11 (s, 1H), 5.47 ~ 5.49 (m, 1H), 6.70 ~ 7.41 (m, 7H)

【0087】

上記の合成で得られた (S-4) 化合物 14.4 g、6-ブロモヘキサノール 16.7 g 及びジメチルホルムアミド 140 ml の溶液に炭酸カリウム 12.7 g を加えて攪拌しながら、85 で約 4 時間加熱した。薄層クロマトグラフィー (トルエン : 酢酸エチル = 4 : 1) により反応を確認して反応を終了した後、酢酸エチル 200 ml を用いて反応液を希釈した。飽和食塩水 100 ml で 3 回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにより脱水し、減圧下溶媒留去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (トルエン : 酢酸エチル = 4 : 1) により分離した。減圧下溶媒留去した後、再結晶 (クロロホルム : ヘキサン = 1 : 3) により精製して式 (S-5) で表わされる化合物 17.0 g を得た。

【0088】

【化20】



白色結晶、融点 : 96.5 ~ 97.0

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3);

= 1.32 ~ 2.12 (m, 14H), 3.61 ~ 3.69 (m, 3H), 3.88 ~ 3.99 (m, 3H), 5.46 ~ 5.48 (m, 1H), 6.84 ~ 7.45 (m, 7

10

20

30

40

50

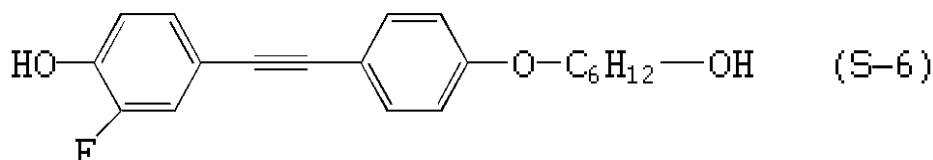
H)

【0089】

上記の合成で得られた(S-5)化合物7.6g及びテトラヒドロフラン70mlの溶液に10%塩酸35mlを加えて攪拌しながら、室温で約4時間反応を行った。薄層クロマトグラフィー(トルエン：酢酸エチル=4：1)により反応を確認して反応を終了した後、酢酸エチル200mlを用いて反応液を希釈した。飽和食塩水100mlで2回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにより脱水し、減圧下溶媒留去した後、粗生成物を再結晶(クロロホルム)により精製して式(S-6)で表わされる化合物5.5gを得た。

【0090】

【化21】



10

白色結晶、融点：127.0～128.0

¹H-NMR (300MHz、CDCl₃) ;

= 1.42～1.83 (m、8H)、3.00 (br. s、1H) 3.56 (t、2H)、4.02 (t、2H)、6.92～7.45 (m、7H)

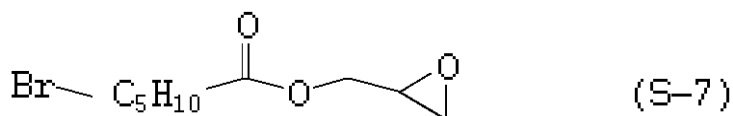
【0091】

グリシジルアルコール10.4g、トリエチルアミン28.2g及びテトラヒドロフラン400mlの溶液に、6-ブロモヘキサノイルクロリド25.0gとテトラヒドロフラン170mlの溶液を滴下漏斗から徐々に滴下し、攪拌しながら室温で約5時間反応を行った。薄層クロマトグラフィー(トルエン：酢酸エチル=4：1)により反応を確認して反応を終了した後、酢酸エチル500mlを用いて反応液を希釈した。飽和食塩水200mlで2回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにより脱水し、減圧下溶媒留去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー(トルエン：酢酸エチル=4：1)により分離して式(S-7)で表わされる化合物22.5gを得た。

20

【0092】

【化22】



30

¹H-NMR (300MHz、CDCl₃) ;

= 1.42～1.93 (m、6H)、2.38 (t、2H) 2.65 (m、1H) 2.83 (m、1H)、3.20 (m、1H)、3.43 (t、2H)、3.91 (dd、1H)、4.41 (dd、1H)

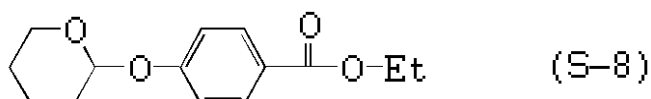
【0093】

4-ヒドロキシ安息香酸エチル33.2gとジクロロメタン200mlの溶液にピリジニウムパラトルエンスルホン酸を5.02g加えた後、氷浴下でジヒドロピラン33.6gとジクロロメタン60mlの溶液を滴下漏斗から約1時間掛けて徐々に滴下した。滴下終了後に反応温度を室温にして約2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーにより反応を確認して反応を終了した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液250mlで1回洗浄、飽和食塩水250mlで1回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにより脱水した後、減圧下溶媒留去して式(S-8)で表わされる化合物の粗生成物50.0gを得た。

40

【0094】

【化23】

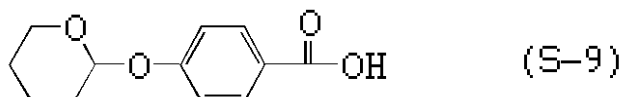


【0095】

式(S-8)で表わされる粗生成物50.0g、水酸化ナトリウム15.0g、メタノール300ml及び水150mlから成る混合物を、攪拌しながら1時間加熱還流させた。引き続き、脱メタノールを行った後、反応液を室温まで冷却して反応液に希塩酸を加えて中和した。析出した固体を濾過し、十分に水洗した後、乾燥して式(S-9)表わされる化合物42.7gを得た。

【0096】

【化24】



¹H-NMR (300MHz, CDCl₃);

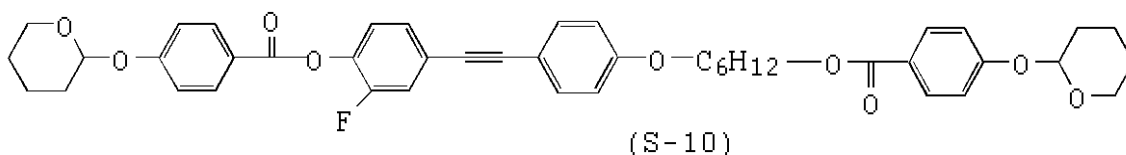
= 1.57 ~ 2.17 (m, 6H), 3.63 (m, 1H) 3.87 (m, 1H) 5.55 (m, 1H), 7.15 (d, 2H), 8.08 (d, 2H)

【0097】

上記の合成で得られた(S-6)化合物13.1g、(S-9)化合物の安息香酸誘導体26.64g及び塩化メチレン500mlの溶液に1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩23.0g及び4-ジメチルアミノピリジン14.64gを加えて攪拌しながら、室温で約5時間反応を行った。薄層クロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=4:1)により反応を確認して反応を終了した後、飽和食塩水200mlで3回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにより脱水し、減圧下溶媒留去した後、カラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=4:1)により分離して式(S-10)で表わされる化合物29.0gを得た。

【0098】

【化25】



¹H-NMR (300MHz, CDCl₃);

= 1.54 ~ 2.10 (m, 20H), 3.62 (m, 2H), 3.85 (m, 2H) 3.97 (t, 2H), 4.30 (t, 2H), 5.54 (m, 2H), 6.84 ~ 7.46 (m, 11H), 7.97 (d, 2H), 8.15 (d, 2H)

【0099】

上記の合成で得られた(S-10)化合物29.4g及びテトラヒドロフラン300mlの溶液に10%塩酸150mlを加えて攪拌しながら、室温で約2時間反応を行った。薄層クロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=4:1)により反応を確認して反応を終了した後、酢酸エチル350mlを用いて反応液を希釈した。飽和食塩水200mlで2回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにより脱水し、減圧下溶媒留去した後、粗生成物をトルエンから再結晶することにより精製して式(S-11)で表わされる化合物20.5gを得た。

【0100】

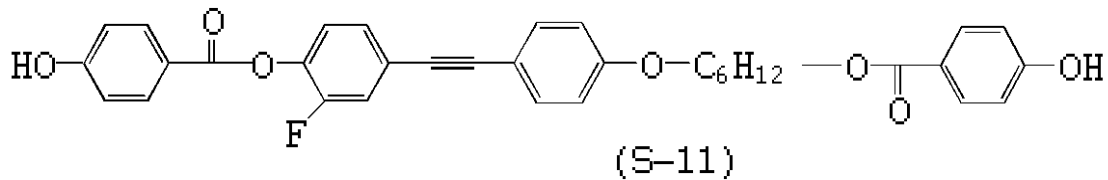
【化26】

10

20

30

40



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃);

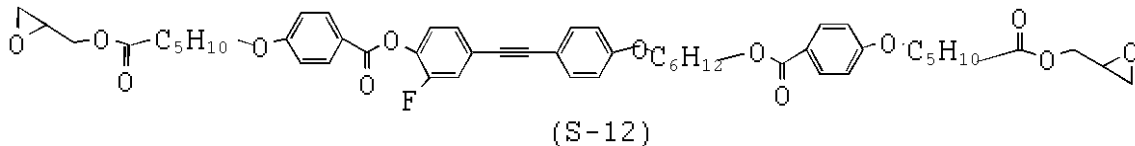
= 1.43 ~ 1.73 (m, 8H), 4.00 (t, 2H), 4.20 (t, 2H), 6.81 ~ 7.61 (m, 11H), 7.83 (d, 2H), 7.99 (d, 2H), 10.48 (br. s, 2H)

【0101】

上記の合成で得られた (S-11) 化合物 15.9 g、エポキシドのプロモ体 (S-7) 化合物 15.5 g 及びジメチルホルムアミド 450 ml の溶液に炭酸カリウム 8.5 g を加えて攪拌しながら、40 °C で約 7 時間加熱した。薄層クロマトグラフィー (トルエン : 酢酸エチル = 4 : 1) により反応を確認して反応を終了した後、酢酸エチル 500 ml を用いて反応液を希釈した。飽和食塩水 300 ml で 2 回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにより脱水し、減圧下溶媒留去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (トルエン : 酢酸エチル = 3 : 1) により分離して式 (S-12) で表わされる化合物 16.0 g を得た。その式 (S-12) のエポキシ基を有する重合性液晶化合物の昇温時における相転移温度は、結晶相 - 液晶相が 37 °C、液晶相 - 等方性液体相が 54 °C で、降温時の相転移温度は、等方性液体相 - 液晶相が 54 °C、液晶相 - 結晶相が 25 °C 以下であった。

【0102】

【化27】



【0103】

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃);

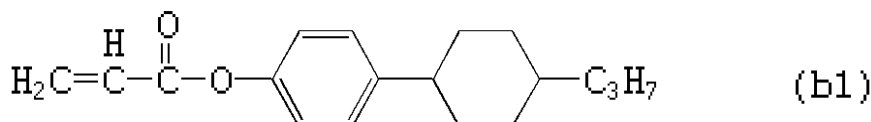
= 1.53 ~ 1.87 (m, 20H), 2.40 (m, 4H), 2.64 (m, 2H), 2.84 (m, 2H), 3.20 (m, 2H), 3.93 ~ 4.07 (m, 8H), 4.29 ~ 4.41 (m, 4H), 6.83 ~ 7.44 (m, 11H), 7.96 ~ 8.12 (m, 4H)

【0104】

<実施例2> [重合性液晶組成物の調製(1)]

式 (b1) で表わされる液晶性アクリレート化合物 50 重量部

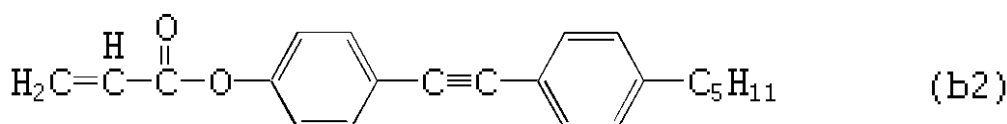
【化28】



【0105】

及び、式 (b2) で表わされる液晶性アクリレート 50 重量部から成る組成物 (A) を調製した。

【化29】



10

20

30

40

50

【0106】

組成物(A)は、室温(25)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相 - 等方性液体相転移温度は46であった。また、589nmで測定した n_e (異常光の屈折率)は1.662で、 n_o (常光の屈折率)は1.510、複屈折率は0.152であった。

【0107】

実施例1で得た式(S-12)で表わされるエポキシ基を有する重合性液晶化合物10重量部及び組成物(A)90重量部から成る組成物(B)を調製した。組成物(B)は、室温(25)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相 - 等方性液体相転移温度は47であった。また、589nmで測定した n_e (異常光の屈折率)は1.661で、 n_o (常光の屈折率)は1.514、複屈折率は0.147であった。

10

【0108】

<実施例3>〔液晶組成物の調製(2)〕

実施例1で得た式(S-12)で表わされるエポキシ基を有する重合性液晶化合物30重量部及び組成物(A)70重量部から成る組成物(C)を調製した。組成物(C)は、室温(25)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相 - 等方性液体相転移温度は48であった。また、589nmで測定した n_e (異常光の屈折率)は1.659で、 n_o (常光の屈折率)は1.520、複屈折率は0.139であった。

【0109】

<実施例4>〔液晶組成物の調製(3)〕

実施例1で得た式(S-12)で表わされるエポキシ基を有する重合性液晶化合物50重量部及び組成物(A)50重量部から成る組成物(D)を調製した。組成物(D)は、室温(25)でスメチック液晶相を呈し、45でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相 - 等方性液体相転移温度は50であった。このように実施例1で得た式(S-12)で表わされるエポキシ基を有する重合性液晶化合物は50重量部以上までに組成物(A)との良い相溶性を示した。

20

【0110】

<実施例5>〔光学異方体の作製(1)〕

実施例3で調製した組成物(C)98重量部、光カチオン重合開始剤「UVI-6990」(ユニオンカーバイド社製)2重量部からなる組成物(E)を調製した。セルギャップ50 μm のアンチパラレル配向液晶ガラスセル(液晶を一軸配向するよう配向処理を施したガラスセル)に、組成物(E)を室温にて注入した。注入後、均一な一軸配向が得られていることを確認することができた。次に、室温(25)にてUVP社のUVGL-25を用いて1mW/cm²の紫外線を10分間照射して、組成物(E)を重合させて、重合物を得た。得られた重合物は、方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することを確認することができた。

30

【0111】

<実施例6>〔光学異方体の作製(2)〕

実施例3で調製した組成物(C)98重量部、光カチオン重合開始剤「UVI-6990」(ユニオンカーバイド社製)2重量部及び光ラジカル重合開始剤「イルガキュア-651」(チバガイギー社製)1.4重量部からなる組成物(F)を調製した。セルギャップ50 μm のアンチパラレル配向液晶ガラスセル(液晶を一軸配向するよう配向処理を施したガラスセル)に、組成物(F)を室温にて注入した。注入後、均一な一軸配向が得られていることを確認することができた。次に、室温(25)にてUVP社のUVGL-25を用いて1mW/cm²の紫外線を10分間照射して、組成物(F)を重合させて、重合物を得た。得られた重合物は、方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することを確認することができた。

40

【0112】

<実施例7>

実施例6で調製した組成物(F)をアクリル板の表面上に、乾燥膜厚約5 μm になるように#4パーコーターを用いてコーティングした。大気下、光強度160W/cm²のメタ

50

ルハライドランプを用いコールドミラーを介して光量 1000 J/m^2 の光を4回照射した。照射した約1時間後、硬化塗膜の指触試験を行った結果、タックフリーであった。

【0113】

<比較例1>

実施例2で調製した組成物(A)98重量部、光ラジカル重合開始剤「イルガキュア-651」(チバガイギー社製)2.0重量部からなる組成物(G)を調製した。調製した組成物(G)をアクリル板の表面上に、乾燥膜厚約 $5 \mu\text{m}$ になるように#4パーコーターを用いてコーティングした。大気下、光強度 160 W/cm^2 のメタルハライドランプを用いコールドミラーを介して光量 1000 J/m^2 の光を4回照射した。照射した約1時間後、硬化塗膜の指触試験を行った結果、タックが認められ、表面は液状のままであった。

10

【0114】

実施例2~7と比較例1との結果から、本発明の一般式(2)の重合性液晶化合物を含有する重合性液晶組成物は、室温(25)でスメチック液晶相を示し、且つ、大気条件下で良好な硬化性を示すことが分かる。

【0115】

【発明の効果】

本発明によれば、融点及び等方相を示す温度が低く、併用する他の重合性を有する液晶性化合物との相溶性に優れた重合性液晶性化合物を提供できる。そして、その化合物を含有する重合性液晶組成物として、室温で液晶性を示し、且つ、酸素存在の大気条件下で硬化可能な重合性液晶組成物、それを使用した光学異方体を提供できる。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

G 0 2 F 1/1335 (2006.01)

F I

G 0 2 F 1/1335

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 59/00- 59/72

C08L 63/00- 63/10

C07D 303/00-303/48

G02B 5/00- 5/32

G02F 1/00- 1/39

CA/REGISTRY(STN)